



ÖSTERREICHISCHES
PATENTAMT

⑤② Klasse: 22 C, 001/08

⑤① Int.Cl.:

C 09 D 005/02 C 09 D 003/64

①⑨

OE PATENTSCHRIFT

①①

Nr. 325 742

⑦③ Patentinhaber: VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT IN WIEN
(ÖSTERREICH)

⑤④ Gegenstand: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERIGEN
DISPERSIONEN VON ALKYDHARZEN

⑥① Zusatz zu Patent Nr.

⑥② Ausscheidung aus:

②② ②① Angemeldet am: 8. NOVEMBER 1973, 9421/73

②③ Ausstellungspriorität:

③③ ③② ③① Unionspriorität:

④② Beginn der Patentdauer: 15. JANUAR 1975

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am: 10. NOVEMBER 1975

⑦② Erfinder: ZUCKERT BERTRAM DR. IN GRAZ (STEIERMARK),
SCHMUT WOLFGANG DR. IN GRAZ (STEIERMARK).

⑥① Abhängigkeit:

⑤⑥ Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:

OE 325 742

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Alkydharzen unter Verwendung von speziell für diesen Zweck hergestellten Emulgatoren.

Wasser verdünnbare Lackbindemittel haben in den letzten Jahren ständig an Bedeutung gewonnen. Dieser Trend wird sich in Zukunft noch wesentlich verstärken. Maßgebend für diese Entwicklung sind vor allem zwei Gründe: Einerseits die sich zuspitzenden Probleme des Umweltschutzes, andererseits Rohstoffverknappungen, die die zu Versorgungsschwierigkeiten führen können. Man wird es daher in absehbarer Zeit nicht mehr verantworten können, ohne zwingenden Grund organische Lösungsmittel in die Luft zu blasen.

Die Palette der wasser verdünnbaren Bindemittelsysteme ist derzeit noch unvollständig, so daß ein Ersatz aller konventionellen Anstrichmittel heute noch nicht möglich ist. Vor allem die lufttrocknenden Alkydharze, die allgemein in Form von Lösungen in aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen zur Anwendung kommen, können derzeit noch nicht vollwertig ersetzt werden. Filme aus wässrigen Dispersionen von Polymerisaten (z.B. auf Basis von Polyvinylacetat, Polyolefinen oder Polyacrylaten) erreichen weder im optischen Eindruck (Verlauf, Glanz), noch in ihrer Schutzwirkung (Wasserfestigkeit, Witterungsbeständigkeit) annähernd den Qualitätsstandard der herkömmlichen Alkydharze. Auch wasserlösliche Alkydharze für lufttrocknende Lacke haben sich bisher nicht durchsetzen können. Das liegt z. Teil daran, daß im Interesse der Wasserlöslichkeit das mittlere Molekulargewicht der Harze gesenkt werden muß, woraus sich zwangsläufig eine Verzögerung der Trocknung ergibt. Außerdem benötigen diese Harze trotz des niederen Molekulargewichtes relativ große Mengen von zum Teil toxischen Hilfslösungsmitteln (z.B. Glykoläther) und organischer Amine.

Demgegenüber sollten wässrige Dispersionen von Alkydharzen eine ideale Lösung des Problems ermöglichen: Auf organische Lösungsmittel kann hier im allgemeinen vollkommen verzichtet werden und die Trocknungseigenschaften würden, da eine Begrenzung des Molekulargewichtes, wie bei den wasserlöslichen Harzen, nicht erforderlich ist, denen der konventionell gelösten Harze entsprechen. Trotzdem haben auch solche Alkydharzdispersionen bisher keine größere Bedeutung erlangt, da es bisher nicht gelungen ist, das Problem der Stabilisierung der Dispersionen ohne Beeinträchtigung der anderen Eigenschaften optimal zu lösen.

Alkydharze sind überwiegend hydrophobe Substanzen, die von sich aus keine stabilen Dispersionen in Wasser bilden. Deshalb müssen Emulgatoren zugesetzt werden. Emulgatoren sind allgemein Substanzen mit amphipatischem Molekülaufbau, d.h. sie bestehen aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil. Infolge dieses Aufbaues reichen sich die Emulgatormoleküle in der Grenzschicht Wasser/Harz an, setzen die Grenzflächenspannung herab und ermöglichen damit die Bildung feinsten Harztröpfchen in der wässrigen Phase.

Die bisher günstigsten Resultate hat man mit nichtionischen Emulgatoren erzielt, die durch Adduzierung von Äthylenoxyd an Octyl- oder Nonylphenol entstehen, d.h., bei denen der hydrophobe Teil aus dem Alkylphenolrest und der hydrophile Teil aus Polyäthylenglykolkette besteht. Solche Systeme werden in den USA-Patentschriften Nr. 3.223.658, Nr. 3.269.967, Nr. 3.440.193 bzw. der deutschen Patentschrift Nr. 88833 beschrieben. Mit derartigen Emulgatoren bekommt man bei Zusatzmengen von 5 bis 10% Dispersionen mit brauchbarer Stabilität. Der Nachteil besteht darin, daß diese Emulgatoren unverändert im Film verbleiben und damit eine wesentliche Verringerung der Wasserfestigkeit bewirken. Die Anwendungsmöglichkeit derartiger Dispersionen ist daher sehr beschränkt.

Ein anderer Weg zur Herstellung von Alkydharzdispersionen wird in vielen Veröffentlichungen beschrieben, z.B. in den USA-Patentschriften Nr. 2.634.245, Nr. 2.853.459, Nr. 3.133.032, Nr. 3.223.659, Nr. 3.379.548, Nr. 3.437.615, Nr. 3.437.618, Nr. 3.442.835, Nr. 3.457.206, Nr. 3.639.315 bzw. deutsche Offenlegungsschrift 1.495.031 oder brit. Patentschriften Nr. 1.038.696 und Nr. 1.044.821.

Gemäß diesen Veröffentlichungen werden Polyäthylenglykolketten durch Ver- oder Umesterung direkt in das Alkydharz eingebaut. Als Vorteil gegenüber dem Verfahren mit "Fremdemulgatoren" wird eine Verbesserung der Wasserfestigkeit der Filme angegeben, die auf die chemische Bindung der hydrophilen Gruppen an die Harzmoleküle zurückgeführt wird. Tatsächlich findet man vor allem auf Substraten, die kein Wasser aufnehmen, wie Metall oder Glas, eher schlechtere Resultate. Der Grund dafür ist folgender: Die Stabilität der Dispersionen wird auch bei diesem Verfahren durch amphipatische Moleküle bewirkt, die durch die Reaktion der Polyäthylenglykole mit den anderen Alkydharzkomponenten entstehen. Es ist nun bekannt, daß Alkydharz-Moleküle hinsichtlich ihrer Größe und auch ihrer qualitativen Zusammensetzung sehr heterogen sind. Das Gleiche gilt auch für die Moleküle miteingebauten oder angehängten Polyäthylenglykolketten. Nun können sich nur solche Moleküle gut in der Grenzschicht Wasser/Harz einordnen, und damit auch wirksam werden, die folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die Moleküle müssen streng amphipatisch aus einem hydrophilen und einer hydrophoben Block aufgebaut sein.
2. Das Gewichtsverhältnis hydrophil/hydrophob muß in bestimmten Grenzen liegen. Für nicht-ionische Emulgatoren auf Basis Polyäthylenglykol für Öl-in-Wasser Emulsionen von Alkydharzen liegt dieses Verhältnis zwischen 5 : 5 und 8 : 2.
3. Das Molekulargewicht der Emulgatormoleküle darf weder zu hoch noch zu tief liegen.

Dies trifft bei den nach diesen Verfahren hergestellten, Polyäthylenglykol enthaltenden Alkydharzmolekülen verständlicherweise nur auf einen relativ kleinen Anteil zu. Die Folge ist, daß wesentlich mehr Poly-

äthylenglykol (in der Regel zwischen 10 und 20%) eingesetzt werden muß, als bei Anwendung von definiert aufgebauten Fremdemulgatoren. Daraus wiederum resultiert eine Verschlechterung der Wasserfestigkeit der Lackfilme, die den Vorteil der chemischen Bindung der hydrophilen Gruppen kompensiert bzw. überkompensiert.

Es wurde nun gefunden, daß eine wesentliche Verbesserung gegenüber den bekannten Verfahren durch Anwendung einer Kombination von speziell für die Herstellung von Alkydharzdispersionen entwickelten Emulgatoren erzielt werden kann. Es handelt sich dabei um Gemische von ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von vorzugsweise lufttrocknenden, mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Alkydharzen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Alkydharz, gegebenenfalls in Gegenwart untergeordneter Mengen organischer Lösungsmittel, bei 80 bis 90°C, gegebenenfalls unter Druck bei Temperaturen über 100°C, in Wasser, welches 0,5 bis 3 Gew.-% Ammoniak enthält, dispergiert wird, wobei als Dispergiermittel 4 bis 10 Gew.-% einer Kombination eingesetzt wird, die besteht aus

- A) einem oder gegebenenfalls mehreren nichtionischen Emulgatoren, deren hydrophober Teil aus zwei oder mehr Resten ungesättigter Fettsäuren und/oder Fettalkohole mit einer Jodzahl zwischen 130 und 200, und deren hydrophiler Teil aus Polyäthylenglykol- und/oder Monomethoxypolyäthylenglykolketten aus 6 bis 100 Äthylenoxyd-Einheiten besteht, und
- B) einem oder gegebenenfalls mehreren anionischen Emulgatoren, deren hydrophober Teil aus zwei oder mehr Resten ungesättigter Fettsäuren und/oder Fettalkohole mit einer Jodzahl zwischen 130 und 200, und deren hydrophiler Teil aus Carboxylgruppen, die durch den eingesetzten Ammoniak zu mindestens 50% in den dissoziierten Zustand übergeführt werden, besteht.

Das Bindeglied zwischen hydrophilem und hydrophobem Molekülteil besteht bei der anionischen Komponente aus $-C-C-$ bzw. $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$ Bindungen, z.B. Addukte von Maleinsäure mit trocknenden Ölen oder Estern der Dimethylolpropionsäure mit trocknenden Fettsäuren bzw. Halbestern aus Di- oder Polycarbonsäuren mit Fettalkoholen oder hydroxylgruppentragenden Teilestern aus trocknenden Fettsäuren und Polyolen.

Bei den nichtionischen Emulgatoren kann die Verbindung über folgende Gruppen erfolgen:

1. $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$
2. $-O-$
3. $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-$ (R = Alkylen oder Arylen)
4. $-O-\overset{\overset{|}{\text{Si}}}{\text{Si}}-O-$
5. $-O-CH_2-N-\begin{array}{c} \diagup \text{N} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{N} = \text{C} \diagup \\ \diagup \text{N} = \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{N} = \text{C} \diagup \end{array}-CH_2-O-$

Beispiele für die oben angeführten Gruppierungen sind u. a.:

1. Umsetzungsprodukte von Additionsprodukten von Maleinsäure an trocknende pflanzliche oder synthetische Öle mit Äthylenoxyd.
2. Umsetzungsprodukte von Hydroxylgruppen tragenden Teilestern aus trocknenden Fettsäuren und Polyolen mit Äthylenoxyd.
3. Umsetzungsprodukte von hydroxylgruppentragenden Teilestern aus trocknenden Fettsäuren und Polyolen mit Toluylendiisocyanat und Polyäthylenglykolen oder Methoxypolyäthylenglykolen.
4. Umsetzungsprodukte von ungesättigten Fettalkoholen mit Tetraäthoxysilan und Polyäthylenglykolen und/oder Methoxypolyäthylenglykolen.
5. Umsetzungsprodukte von ungesättigten Fettalkoholen bzw. Hydroxylgruppen tragenden Teilestern aus Fettsäuren und Polyolen mit Hexamethoxyhexamethylmelamin und/oder Polyäthylenglykolen und/oder Methoxypolyäthylenglykolen.

Ionische und nichtionische hydrophile Reste können auch in einem Molekül vereint sein. Solche Emulgatoren sind z.B. Umsetzungsprodukte von Addukten aus trocknenden Ölen und Maleinsäureanhydrid mit Polyäthylenglykolen und/oder Methoxypolyäthylenglykolen.

Die erfindungsgemäßen Emulgatoren übertreffen in ihrer Wirkung die herkömmlichen Alkylphenol-Äthylen-

oxydaddukte wesentlich. Man kommt daher bei gleicher Stabilität der Dispersionen mit einem geringeren Gesamtgehalt an Polyäthylenglykol aus. Zur Herstellung einwandfreier Dispersionen werden 2 bis 5 Gew.-% Polyäthylenglykolanteil gegenüber 4 bis 7 Gew.-% bei Anwendung der Alkylphenolemulgatoren bzw. 10 bis 20 Gew.-% bei Alkydharzen mit eingebautem Polyäthylenglykol benötigt. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Emulgatoren ist die Tatsache, daß die ungesättigten Ketten der Fettsäuren bzw. Fettalkohole durch autoxydative Vernetzung an der Filmbildung teilnehmen und daher miteingebaut werden. Es bleiben also keine freien, ungebundenen Emulgatormoleküle zurück. Daher ist auch die Wasserfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten Filme erheblich besser als bei den bisher bekannten Dispersionen. Die Filmqualität kommt nahe an den Standard der konventionell gelösten Alkydharze heran und genügt in allen Fällen den praktischen Anforderungen. Ein weiterer Vorteil gegenüber konventionellen Emulgatoren besteht in den mannigfachen Variationsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Emulgatorkombinationen, die eine optimale Anpassung an praktisch alle Alkydharztypen erlauben.

Das Mischungsverhältnis von nichtionischem und anionischem Emulgator kann zwischen 9 : 1 und 3 : 7 variiert werden. Der Gewichtsanteil der Äthylenoxydketten des Polyäthylenglykoles im nichtionischen Emulgator kann zwischen 40 und 80 Gew.-% betragen. Besondere Effekte können durch Mischung von Emulgatoren mit langen und kurzen Äthylenoxydketten erzielt werden.

Die Säurezahl als Maß des Carboxylgruppengehaltes des anionischen Emulgators kann zwischen 80 und 220 mg KOH/g variiert werden. Bei gemischt anionisch-nichtionischen Emulgatormolekülen soll die Säurezahl zwischen 20 und 150 mg KOH/g liegen.

Entscheidende Bedeutung hat die räumliche Anordnung der Molekülsegmente. Das trifft besonders auf die nichtionischen Emulgatoren zu, bei denen sich zahlreiche Möglichkeiten zur Modifizierung ergeben. Am wirksamsten sind einseitig gebundene Polyäthylenglykolketten, wobei die Wirkung mit der Kettenlänge zunimmt. Zweiseitig gebundene Polyäthylenglykolketten sind nur wirksam, wenn die Länge der Ketten eine Faltung und damit die Ausbildung einer amphipatischen Konfiguration des Gesamtmoleküls erlaubt. Zweiseitig gebundene kurzkettige Polyäthylenglykole bewirken dagegen eine graduelle Erhöhung der Polarität des hydrophoben Molekülteils und damit eine Verbesserung der Wirksamkeit der Emulgatoren bei kurzöligen Alkydharzen mit hoher Hydroxylzahl. Eine weitere Möglichkeit zur Anpassung ergibt sich aus der Wahl des Bindegliedes.

Die Gesamtmenge des eingesetzten Emulgatormisches liegt zwischen 4 und 10%. Die Emulgatoren werden in dem Alkydharz bei 80 bis 100°C gleichmäßig verteilt. Dann wird die gewünschte Menge Wasser, die etwa 0,5 bis 3 Gew.-% Ammoniak enthält, unter Kühlung eingebracht und anschließend, ebenfalls unter Kühlung, 2 bis 3 min mit einem Dispergiergerät, z.B. Ultraturax, bei 10 000 UpM, dispergiert.

Es ist selbstverständlich möglich, zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Emulgatoren kleine Anteile herkömmlicher Emulgatoren sowie Schutzkolloide (Celluloseäther, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure bzw. Polyacrylamid) einzusetzen. Derartige Zusätze bringen jedoch meist keine Vorteile. Sie müssen in jedem Fall gesondert geprüft werden, da nicht nur die Filmbeständigkeit, sondern auch die Stabilität der Dispersion negativ beeinflusst werden kann.

Prinzipiell kann dieses Verfahren bei allen Arten von Alkydharzen, sowohl des lufttrocknenden, als auch des Einbrenn-Typs angewendet werden. Produkte mit höheren Gehalten an Fettsäuren lassen sich auf Grund ihrer Konsistenz mit der angegebenen Arbeitsweise leichter verarbeiten als fettsäurearme Produkte. Gegebenenfalls kann bei kurzöligen Alkydharzen zur Verbesserung der Verarbeitungskonsistenz eine geringe Menge Lösungsmittel zugegeben werden. Bei Temperaturen über 100°C unter Druck können praktisch alle Alkydharze im lösungsmittelfreien Zustand verarbeitet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu begrenzen.

45 A. Beschreibung der Alkydharze

Als Alkydharze werden handelsübliche Typen eingesetzt, deren Zusammensetzung und Kennzahlen aus Tabelle I hervorgehen. Alle Harze werden bei der Herstellung der Dispersionen im lösungsmittelfreien Zustand eingesetzt. Um einen Vergleich mit konventionell gelösten Alkydharzen zu erhalten, werden die Harze daneben, wie bisher üblich, aus Benzin- bzw. Xylollösungen appliziert.

Tabelle I

Alkyd	qualitative Zusammensetzung	Ölgehalt %	Säurezahl DIN 53183 (Festharz)	Viskosität DIN 53211
A 1	Sonnenblumenfettsäure Pentaerythrit Phthalsäureanhydrid	72	9,5	60 s/60%lg. in Lackbenzin
A 2	Sojaöl Pentaerythrit Phthalsäureanhydrid	63	7,8	52 s/50%lg. in Lackbenzin
A 3	Leinöl Glycerin Phthalsäureanhydrid	55	10,3	275 s/50%lg. in Lackbenzin
A 4	Sojaöl, Trimethylolpropan Phthalsäureanhydrid	47	8,0	54 s/40%lg. in Lackbenzin
A 5	dehydriertes Rizinusöl Trimethylolpropan Pentaerythrit	37	22,0	95 s/50%lg. in Xylol

B. Herstellung der Emulgatoren

E. 01 (nichtionischer Emulgator)

880 g Leinöl werden mit 200 g Maleinsäureanhydrid bei 200°C unter Inertgasatmosphäre umgesetzt, wobei sich das Maleinsäureanhydrid vollständig an das Leinöl adduziert.

- 5 Dieses Leinöl-MSA-Addukt (8,8 : 2) wird mit 36 g Wasser und katalytischen Mengen an Triäthylamin versetzt und 3 h bei 100 bis 110°C unter Rückfluß gehalten. Die dabei entstehenden freien Carboxylgruppen werden nach bekannten Methoden, unter Verwendung von Natriummethylat als Katalysator, im Autoklaven mit Äthylenoxyd umgesetzt. Die beiden Komponenten werden im Verhältnis 1 : 3 (aufgeschlossenes Addukt : Äthylenoxyd) umgesetzt. Das resultierende Produkt ist ein zähflüssiges gelbes Öl mit einem Äthylenoxydgehalt von 75 Gew.-%.

E. 02 (gemischt nichtionisch-anionischer Emulgator)

1080 g Leinöl-MSA-Addukt (8,8 : 2) aus E. 01 werden mit 2200 g Methoxypolyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1100) so lange bei 120°C umgesetzt, bis die Säurezahl auf 30 bis 35 mg KOH/g gesunken ist. Die gelbe, wachsartige Masse hat einen Äthylenoxydgehalt von 67 Gew.-%.

- 15 E. 03 (gemischt nichtionisch-anionischer Emulgator)

880 g Leinöl und 100 g Maleinsäureanhydrid werden bei 200°C unter Inertgas bis zur vollständigen Adduzierung des Maleinsäureanhydrids umgesetzt. Man kühlt und fügt 1500 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 3000) hinzu. Die Reaktion wird bei 120°C bis zu einer Säurezahl von 20 bis 25 mg KOH/g geführt. Der entstehende Emulgator ist wachsartig und hat einen Äthylenoxydgehalt von 60,5 Gew.-%.

- 20 E. 04 (nichtionischer Emulgator)

840 g Safflorfettsäure, 136 g Pentaerythrit und 0,5 g Dibutylzinndilaurat werden auf 210°C erhitzt und bei dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von unter 2 mg KOH/g im Azeotropverfahren unter Verwendung von Xylol verestert. Der entstandene Triester wird im Autoklaven im Gewichtsverhältnis 1 : 2,3 mit Äthylenoxyd umgesetzt. Die gelbe wachsartige Substanz hat einen Äthylenoxydgehalt von 70 Gew.-%.

- 25 E. 05 (nichtionischer Emulgator)

134 g Trimethylolpropan, 560 g Leinölfettsäure und 0,7 g Dibutylzinndilaurat werden auf 200°C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wird im Azeotropverfahren bis zu einer Säurezahl von unter 2 mg KOH/g verestert. 658 g des erhaltenen Diesters werden in Gegenwart von 360 g absolutem Toluol 60 min bei 50°C mit 174 g Toluylendiisocyanat umgesetzt. Dieses Reaktionsprodukt wird innerhalb von 3 h einer auf 60°C erwärmten Lösung von 1100 g Methoxypolyäthylenglykol (mittleres Molekulargewicht etwa 1100) in 100 g absolutem Toluol zugetropft. Nach einer weiteren Stunde ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

E. 06 (nichtionischer Emulgator)

- 35 532 g eines Fettalkoholes aus Leinölfettsäuren mit einer Jodzahl von 165, 208 g Tetraäthoxysilan, 1100 g Methoxypolyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 1100) und 5 g Tetrabutyltitanat werden auf 120°C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis 138 g Äthanol abdestilliert sind. Der Äthylenoxydgehalt beträgt 59,8 Gew.-%.

E. 07 (nichtionischer Emulgator)

- 40 390 g Hexamethoxymethylmelamin, 532 g des E. 06 verwendeten Fettalkoholes und 1500 g Methoxypolyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 500) werden so lange bei 190°C gehalten, bis 160 g Methanol abdestilliert sind. Der Emulgator enthält 66 Gew.-% Äthylenoxyd.

E. 08 (nichtionischer Emulgator)

- 390 g Hexamethoxymethylmelamin, 532 g des Fettalkoholes aus E. 06 und 2520 g Methoxypolyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 840) werden auf 190°C gehalten, bis 160 g Methanol abdestilliert sind. Der Emulgator

- 45 hat einen Äthylenoxydgehalt von 76 Gew.-%.

E. 09 (anionischer Emulgator)

1180 g eines wie unter E. 01 hergestellten Adduktes aus 880 g Leinöl und 300 g Maleinsäureanhydrid, 54 g Wasser, 5 g Diacetonalkohol und katalytische Mengen Triäthylamin werden so lange bei 110°C gehalten, bis die Säurezahl etwa 160 mg KOH/g beträgt.

- 50 E. 010 (gemischt nichtionisch-anionischer Emulgator)

658 g eines Trimethylolpropan-Leinölfettsäure-Diesters (siehe E. 05) werden mit 264 g Äthylenoxyd im Autoklaven umgesetzt. Das entstandene Produkt wird bei 100°C so lange mit 98 g Maleinsäureanhydrid reagiert, bis die Säurezahl 55 bis 60 mg KOH/g beträgt.

E. 011 (gemischt nichtionisch-anionischer Emulgator)

- 55 560 g Leinölfettsäure und 150 g Triäthylenglykol werden in Gegenwart von 0,7 g Dibutylzinndilaurat auf 180°C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis der größte Teil des Reaktionswassers abdestilliert ist. Anschließend wird bei 210°C im Azeotropverfahren bis zu einer Säurezahl von unter 5 mg KOH/g verestert.

- 60 674 g dieses Produktes werden mit 196 g Maleinsäureanhydrid versetzt und so lange bei 200°C gehalten, bis das MSA vollständig adduziert ist.

Nach dem Abkühlen setzt man 1000 g Methoxypolyäthylenglykol (Molekulargewicht etwa 500) zu, erhitzt auf 120°C und hält 30 min bei dieser Temperatur. Der Äthylenoxydgehalt des Emulgators beträgt 53,5 Gew.-%.

C. Herstellung der Dispersionen (Beispiele 1 bis 10)

100 g des jeweiligen Alkydharzes (Tabelle I) werden mit den in Tabelle II angegebenen Mengen des Emulgators bzw. Emulgatorgemisches bei 50 bis 150°C mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Dispergiergerätes 30 sec dispergiert. Unter Kühlen fügt man 46 ml wässrige Ammoniaklösung zu und dispergiert 2 min mit voller Geschwindigkeit. Die Temperatur soll dabei 75°C nicht übersteigen. Den Dispersionen wird, wie üblich, zur Verbesserung der Gefrier-Tau-Beständigkeit, ein Additiv, z.B. 1 Gew.-% Äthylenglykol, zugesetzt.

D. Prüfung der Dispersionen

1. Feststellung des Dispersionstyps:

Die Feststellung des Dispersionstyps erfolgt durch einen Mischversuch der Dispersion mit Wasser. Ist die Dispersion mit Wasser mischbar, so liegt ein Öl-in-Wasser-Typ (o/w) vor. Ist die Dispersion mit Wasser nicht mischbar, so spricht man von einem Wasser-in-Öl-Typ (w/o).

2. Bestimmung der Teilchengröße:

Die Bestimmung der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung erfolgt auf mikrophotographischem Weg. Die Auszählung und Größenbestimmung der Teilchen wird auf dem vergrößerten Positiv vorgenommen.

3. Stabilitätsprüfung:

a) Zentrifuge: Ein Maß für die Stabilität einer wässrigen Dispersion ist jene Wassermenge, welche sich beim Zentrifugieren der Dispersion abscheidet. Je mehr Serum sich abscheidet, desto weniger stabil ist die Dispersion.

Es werden drei verschiedene Konzentrationen der Dispersion (70, 50, 30 Gew.-%) 30 min bei 13.500 UpM zentrifugiert und die abgeschiedene Wassermenge prozentuell auf die Gesamtwassermenge bezogen.

b) Gefrier-Tau-Test: Die Anzahl der Gefrier-Tau-Cyklen, die eine Dispersion unzersetzt übersteht, ist ein Maß für die Beständigkeit der Dispersion bei Lagerung bei Temperaturen unter und um 0°C.

Ein Zyklus setzt sich aus 8 h Tauzeit bei 20°C und 16 h Gefrierzeit bei -4°C zusammen.

Eine Beständigkeit von über 5 Cyklen ist als ausreichend anzusehen.

c) Filmbildung: Die Dispersionen werden mit den bei konventionellen Alkydharzen üblichen Mengen Cobalt-, Blei- und Calcium-Sikkativ versetzt und auf Glasstreifen aufgezogen. Die Trockenfilmstärke beträgt $30 \pm 5 \mu\text{m}$. Beurteilt werden die Trocknungsgeschwindigkeit auf dem BK-Drying Recorder (Zeit in Stunden bis zum Erreichen der Zustände "staubtrocken", "handtrocken", "durchgetrocknet") und das Aussehen des Filmes.

Eine Ausnahme bildet das Alkydharz A 5, welches mit 30% Hexamethoxymethylmelamin kombiniert und 30 min bei 180°C eingebrannt wurde.

Wasserbeständigkeit des Filmes

Nach 48 h Trockenzeit erfolgt die Prüfung des Filmes auf Wasserfestigkeit.

Die Bewertung erfolgt nach 30 min, 4 h und 24 h nach dem Eintauchen des Filmes in Wasser nach einem 5-Punkte-System.

- | | |
|---|--|
| 1 | keine Trübung |
| 2 | geringe Opaleszenz, völliges Regenerieren |
| 3 | starke Opaleszenz, völliges Regenerieren |
| 4 | sehr starke Trübung, nur teilweises Regenerieren |
| 5 | völlige Zerstörung des Filmes. |

D. Vergleichsbeispiele:

Vergleichsbeispiel 1 zeigt die Eigenschaften einer typischen Dispersion auf Basis von herkömmlichen Nonylphenol-Äthylenoxyd Emulgatoren: Alkydharz A 1 wurde unter Zusatz von 5% eines Emulgators mit 30 Mol Äthylenoxyd und 2% eines Emulgators mit 6 Mol Äthylenoxyd pro Mol Nonylphenol, 70%ig in 1%iger wässriger Ammoniaklösung dispergiert.

Vergleichsbeispiel 2 zeigt die Eigenschaften eines Harzes mit eingebautem Polyäthylenglykol. Es wird durch Umsetzung des Alkydharzes A 1 mit 15% Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 1500 bei 220°C bis zum Klarwerden der Masse gewonnen. Das resultierende Polyäthylenglykol-modifizierte Alkydharz wird ebenfalls 70%ig in 1%iger wässriger Ammoniaklösung dispergiert.

Die Eigenschaften der Dispersionen werden in Tabelle 2 aufgezeigt.

Erklärungen zu Tabelle II:

Ansatz: In dieser Spalte wird das Alkydharz, die Emulgatorkombination und Menge, die Ammoniakmenge und die Konzentration der resultierenden Dispersion angegeben.

Viskosität: Die Viskosität wird in 60%iger Verdünnung bei einem Scher-Gefälle von $D = 30,38 \text{ s}^{-1}$ gemessen.

GTT Anzahl der Cyklen im Gefrier-Tau-Test.

Alle übrigen Angaben siehe Punkt D., Seite 14.

Tabelle II

Ansatz	Typ	Teilchen- φ μm	Visk. P/20° (60%)	Stabilität				Filmbildung			Wasserbe- ständigkeit
				Zentrifuge			GTT	Trockenzzeit		Aussehen	
				70	50	30					
A 1 E. 02/7% - - - 1% NH ₃ 70%	o/w	1 - 2	24	0	12	40	5	1h30 2h15 4h00	klar	1/1-2/2	
A 1 E. 03/7% - - - 1% NH ₃ 70%	o/w	1 - 2	31	0	8	35	5	1h30 2h00 3h45	klar	1/1-1-2	
A 1 E. 05/5% E. 09/2% 0.75% NH ₃ 70%	o/w	1,5 - 2,5	15	0,5	16	48	4	1h45 2h15 4h30	klar	1-2/2-3/2-3	
A 1 70% Lack- benzin			2,8					1h00 1h30 3h30	klar	1/1-1-2	
A 2 E. 01/5% E. 09/2% 1,5% NH ₃ 70%	o/w	0,5 - 2	39	0	9	38	5	1h00 2h00 3h30	klar	1/1-2/1-2	

Tabelle II (Fortsetzung)

Ansatz	Typ	Teilchen- φ μm	Visk. P/20° (60%)	Stabilität				GTT	Filmbildung			Wasserbe- ständigkeit
				Zentrifuge			Trockenzzeit		Aussehen			
				70	50	30						
A 2 E. 04/4% E. 09/2% 1% NH ₃ 70%	o/w	1,5 - 2	21	0	15	45	5	1h00	2h15	3h30	klar	1/1/1-2
A 2 E. 06/6% E. 09/1% 1, 25% NH ₃ 70%								1h15	2h00	3h15	klar	
A 2 60%, Lack- benzin	o/w	1,5 - 2,5	10,3	0	10	40	5	0h45	1h45	3h00	klar	1/1/1
A 3 E. 07/4% E. 09/3% 1, 5% NH ₃ 70%								0h45	1h30	6h30	klar	
A 3 50%, Lack- benzin	o/w	1,5 - 2	9,3	0,5	18	49	5	0h45	1h15	5h45	klar	1/1/1-2
A 4 E. 08/6% E. 09/2% 1% NH ₃ 70%								1h00	1h45	7h00	klar	

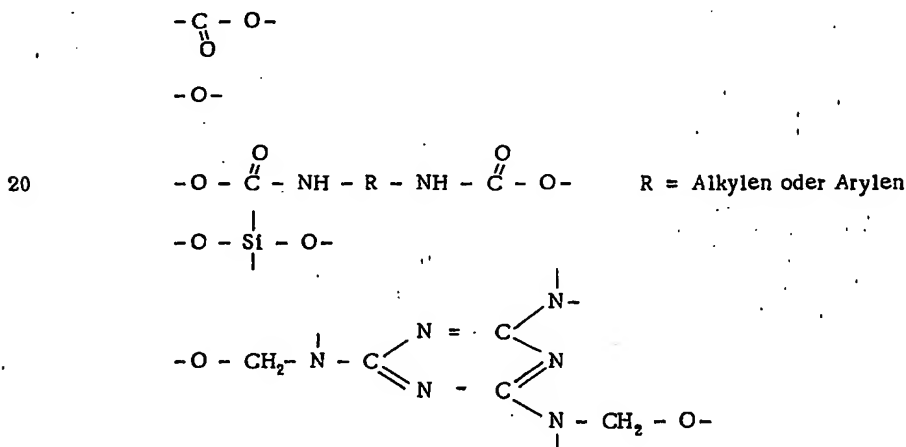
Tabelle II

Ansatz	Typ	Teilchen- Ø µm	Visk. P/20° (60%)	Stabilität				Filmbildung				Wasserbe- ständigkeit	
				Zentrifuge			GTT	Trockenzeit					
				70	50	30		0h50	1h00	2h00	Aussehen		
A 4 45%, Lack- benzin			7,5						0h50	1h00	2h00	klar	1/1/1
A 5 E. 011/5% E. 010/2% 2% NH ₃ 70%	o/w	2 - 3	57	0,5	18	48	5					klar	1/1/1
A 5 60%, Xylol			18										1/1/1
A 1 E. 03/6% E. 07/4% 1% NH ₃ 70%	o/w	0,5 - 1,5	45	0	11	42	5		1h30	2h15	4h00	klar	1/2/2-3
Vergleichs- beispiel 1	o/w	1,5 - 2,5	23	0	39	64	4		2h00	2h45	5h00	klar	1-2/3/4
Vergleichs- beispiel 2	o/w	0,5 - 1,5	63	0	13	39	5		3h30	4h45	10h	klar Runzeln	2-3/4-5/5

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von vorzugsweise lufttrocknenden, mit trocknenden Fettsäuren modifizierten Alkydharzen, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz, gegebenenfalls in Gegenwart untergeordneter Mengen organischer Lösungsmittel, bei 80 bis 90°C, gegebenenfalls unter Druck bei Temperaturen über 100°C, vorzugsweise in schnelllaufenden Aggregaten in Wasser, welches 0,5 bis 3 Gew.-% Ammoniak enthält, dispergiert wird, wobei als Dispergiermittel 4 bis 10 Gew.-% einer Kombination eingesetzt wird, die besteht aus

- A) einem oder gegebenenfalls mehreren nichtionischen Emulgatoren, deren hydrophober Teil aus zwei oder mehr Resten ungesättigter Fettsäuren und/oder Fettalkohole mit einer Iodzahl zwischen 130 und 200 und deren hydrophiler Teil aus Polyäthylenglykol- und/oder Monomethoxypolyäthylenglykolketten aus 6 bis 100 Äthylenoxyd-Einheiten besteht, und
- B) einem oder gegebenenfalls mehreren anionischen Emulgatoren, deren hydrophober Teil aus zwei oder mehr Resten ungesättigter Fettsäuren und/oder Fettalkohole mit einer Iodzahl zwischen 130 und 200 und deren hydrophiler Teil aus Carboxylgruppen, die durch den eingesetzten Ammoniak zu mindestens 50% in den dissoziierten Zustand übergeführt werden, besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtionischer Emulgator verwendet wird, dessen hydrophober Teil und dessen hydrophiler Teil durch die Gruppen



verbunden sind,

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anionischer Emulgator ein solcher verwendet wird, dessen hydrophober und hydrophiler Teil durch $\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--C--}$ bzw. --C--O-- Bedingungen

verbunden sind,

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein solcher Emulgator verwendet wird, der ionische und nichtionische hydrophile Reste in einem Molekül vereinigt,

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatoren in einem Verhältnis von 30 bis 90 Gew.-% nichtionischen zu 10 bis 70 Gew.-% ionischen Emulgatoren, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% nichtionischen zu 10 bis 30 Gew.-% ionischen Emulgatoren, eingesetzt werden,

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein nichtionischer Emulgator verwendet wird, dessen Anteil der Äthylenoxydketten des Polyäthylenglykols zwischen 40 und 80 Gew.-% beträgt,

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein gemischt nicht-ionischer Emulgator verwendet wird, dessen Anteil der Äthylenoxydketten des Polyäthylenglykols 40 bis 70 Gew.-% beträgt,

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische Emulgatoren mit Äthylenoxydketten mit 6 bis 15 Mol Äthylenoxyd und nichtionische Emulgatoren mit Äthylenoxydketten mit 20 bis 100 Mol Äthylenoxyd gemeinsam als nichtionischer Anteil der Emulgatorkombination verwendet werden,

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionischer Emulgator verwendet wird, dessen Säurezahl zwischen 80 und 220 mg KOH/g beträgt.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein gemischt nicht-ionisch-anionischer Emulgator verwendet wird, dessen Säurezahl zwischen 20 und 150 mg KOH/g beträgt.
